

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/008668 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23F 11/14,
E21B 41/02, C07C 217/08

[DE/DE]; Friedrich-Weinbrenner-Strasse 3, 69126 Hei-
delberg (DE). **FEUSTEL, Michael** [DE/DE]; Auf der
Nonnenwiese 34, 55278 Königernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07097

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2002 (27.06.2002)

(74) **Anwalt: MIKULECKY, Klaus**; Clariant Service GmbH,
Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** NO, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 226.8 13. Juli 2001 (13.07.2001) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHLMANN, Uwe**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** CORROSION INHIBITORS WITH IMPROVED WATER SOLUBILITY AND IMPROVED FILM PERSISTENCE

(54) **Bezeichnung:** KORROSIONSINHIBITOREN MIT VERBESSERTER WASSERLÖSLICHKEIT UND ERHÖHTER FILM-
PERSISTENZ

(57) **Abstract:** The invention relates to an additive, the use thereof and a method for inhibiting corrosion on conveyors and transport devices for hydrocarbons in crude oil transport and processing, whereby an effective amount of an inhibitor is added, containing doubly alkoxyated quaternary compounds. Compounds of formula (1), where R¹, R² independently = groups of formula -(B)-(O-A)_n-O-CO-R⁵ (2), or -(A-O)_n-(C)-CO-O-R⁵ (3), R³ = C₁ to C₃₀ alkyl or C₂ to C₃₀ alkenyl, R⁴ = an organic group with 1 to 100 carbon atoms optionally containing heteroatoms, R⁵ = C₁ to C₃₀ alkyl or C₂ to C₃₀ alkenyl; n = 1 to 20, A = a C₂ to C₄ alkylene group, B = a C₁ to C₁₀ alkylene group, C = a C₁ to C₆ alkylene group and X = an anion, are used as corrosion inhibitors.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung und ein Verfahren zur Inhibierung von Korrosion an Einrichtungen zur Förderung und Transport von Kohlenwasserstoffen in der Erdölförderung und -verarbeitung, indem eine wirksame Menge eines Inhibitors zugegeben wird, der zweifach alkoxylierte quartäre Ammoniumverbindungen enthält. Es werden Verbindungen der Formel (1), worin R¹, R² unabhängig voneinander Reste der Formeln -(B)-(O-A)_n-O-CO-R⁵ (2) oder -(A-O)_n-(C)-CO-O-R⁵ (3); R³ C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl; R⁴ einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen; R⁵ C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl; n eine Zahl von 1 bis 20; A eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe; B eine C₁- bis C₁₀-Alkylengruppe; C eine C₁- bis C₆-Alkylengruppe und X ein Anion bedeuten, als Korrosionsinhibitoren verwendet.

WO 03/008668 A1

Beschreibung

- 5 Korrosionsinhibitoren mit verbesserter Wasserlöslichkeit und erhöhter
Filmpersistenz

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv und ein Verfahren zur
Korrosionsinhibierung an Einrichtungen zur Förderung und Transport von
10 Kohlenwasserstoffen in der Erdölförderung und -verarbeitung.

In technischen Prozessen, bei denen Metalle mit Wasser oder auch mit Öl-
Wasser-Zweiphasensystemen in Kontakt kommen, besteht die Gefahr der
Korrosion. Besonders in Salzwassersystemen, wie sie in Erdölgewinnungs- und
15 Verarbeitungsprozessen vorkommen, ist diese Gefahr besonders ausgeprägt.
Ohne spezielle Additive zum Schutz der eingesetzten Ausrüstungen sind die
Ausbeutung einer Lagerstätte und die Verarbeitung des Erdöls nicht möglich.

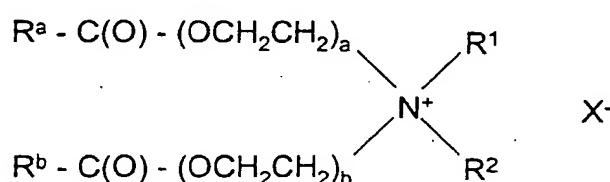
Solche Korrosionsschutzmittel sind zwar schon seit langem bekannt, jedoch in
20 vielerlei Hinsicht noch nicht optimal. Viele Produkte, z.B. Amide/Imidazoline aus
Fettsäuren und Polyaminen sind zu sehr öllöslich und somit in der korrosiven
Wasserphase aufgrund schlechter Verteilungsgleichgewichte (Partitioning) nur in
geringer Konzentration vorhanden. Demgemäss sind diese als
Korrosionsschutzmittel nur wenig oder nur bei hoher Dosierung wirksam.

25 DE-A-199 30 683 beschreibt Amidamine/Imidazoline, die durch Umsetzung von
Alkylpolyglykoethercarbonsäuren mit Polyaminen erhalten werden, und aufgrund
ihrer Struktur eine sehr gute Wasserlöslichkeit besitzen und somit durch gutes
Partitioning verbesserten Korrosionsschutz besitzen.

30 Quartäre Alkylammoniumverbindungen (Quats) stellen alternative
Korrosionsschutzmittel des Standes der Technik dar, die neben den
korrosionsinhibierenden auch biostatische Eigenschaften besitzen. Trotz einer

verbesserten Wasserlöslichkeit zeigen die Quats, zum Beispiel im Vergleich zu den Imidazolinen, eine deutlich reduzierte Filmpersistenz und führen daher ebenfalls nur in höherer Dosierung zu einem effektiven Korrosionsschutz. Des weiteren beschränkt die schlechte biologische Abbaubarkeit ihren Einsatz in
 5 ökologisch sensiblen Anwendungsgebieten.

US-5 523 433 offenbart Verbindungen der Formel



10

worin R^a und R^b für C_{12} - bis C_{22} -Alkylreste und R^1 und R^2 für C_1 - bis C_4 -Alkylreste stehen können. Das Dokument offenbart die Eignung solcher Verbindungen als Bestandteil von Wäscheweichspülern.

15 EP-B-0 736 130, EP-B-0 824 631, US-5 648 575 und WO-99/13197 offenbaren Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten unter Verwendung von alkoxylierten Alkylammoniumverbindungen.

US-6 025 302 offenbart Polyetheraminammoniumverbindungen als
 20 Gashydratinhibitoren, deren Ammoniumstickstoffatom neben der Polyetheraminkette 3 Alkylsubstituenten trägt.

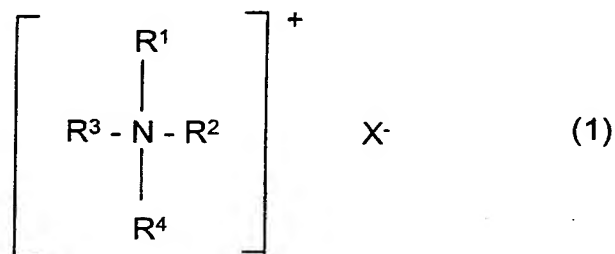
WO-00/78 706 beschreibt quartäre Ammoniumverbindungen, die jedoch keine Carbonylreste tragen. Die Verwendung als Korrosionsinhibitoren wird nicht
 25 offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, neue Korrosionsinhibitoren zu finden, die bei konstant gutem oder verbessertem Korrosionsschutz neben einer optimierten Wasserlöslichkeit, einer schnelleren Filmbildung und somit
 30 verbesserten Filmpersistenz auch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit im

Vergleich zu den Korrosionsinhibitoren des Standes der Technik bieten.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass zweifach N-alkoxylierte und carbonylierte Ammoniumsalze ausgezeichnete Wirkung als Korrosionsinhibitoren aufweisen, sowie verbesserte Filmpersistenz und gute biologische Abbaubarkeit zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel 1

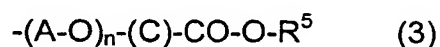


worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander Reste der Formeln



oder



R^3 C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl

R^4 einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen

R^5 C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl

n eine Zahl von 1 bis 20

A eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe,

B eine C_1 - bis C_{10} -Alkylengruppe,

C eine C_1 - bis C_6 -Alkylengruppe und

X ein Anion

bedeuten, als Korrosionsinhibitoren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung von Korrosion an Metalloberflächen, insbesondere von eisenhaltigen Metallen, indem einem korrosiven System, welches mit den Metalloberflächen in Kontakt steht, mindestens eine Verbindung der Formel 1 zugesetzt wird.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel (1), wobei jedoch solche Verbindungen ausgeschlossen sind, in denen R^4 kein Heteroatom enthält und R^1 und R^2 gleichzeitig die in Formel (2) angegebene Bedeutung aufweisen.

10

Korrosive Systeme im Sinne dieser Erfindung sind bevorzugt flüssig/flüssig- bzw. flüssig/gasförmig-Mehrphasensysteme, bestehend aus Wasser und Kohlenwasserstoffen, die in freier und/oder gelöster Form korrosive Bestandteile, wie Salze und Säuren, enthalten. Die korrosiven Bestandteile können auch

15

gasförmig sein, wie etwa Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid.

Kohlenwasserstoffe im Sinne dieser Erfindung sind organische Verbindungen, die Bestandteile des Erdöls/Erdgases sind, und deren Folgeprodukte.

20

A kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine Ethylen- oder Propylengruppe, insbesondere eine Ethylengruppe. Bei den durch $(A-O)_n$ bezeichneten Alkoxygruppen kann es sich auch um gemischte Alkoxygruppen handeln.

25

B kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe, insbesondere für eine Ethylen- oder Propylengruppe.

C kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe, insbesondere für eine Methylen- oder Ethylengruppe.

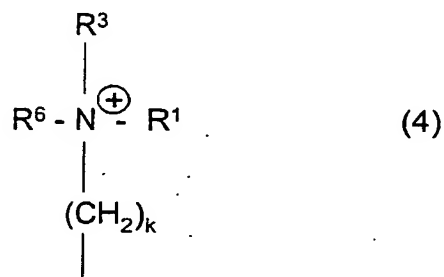
30

n steht vorzugsweise für eine Zahl zwischen 2 und 6.

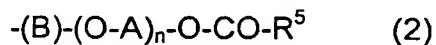
R^5 steht vorzugsweise für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.

R^3 steht vorzugsweise für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere für solche Gruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und speziell für Butyl-Gruppen.

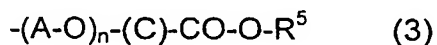
- 5 R^4 kann ein beliebiger organischer Rest sein, der 1 bis 100 C-Atome enthält, und der Heteroatome enthalten kann. Enthält R^4 Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder beides, vorzugsweise um beides. Die Stickstoffatome können in quaternierter Form vorliegen.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst R^4 1 bis 20 Alkoxygruppen, die von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxid abgeleitet sind, insbesondere von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Insbesondere kann R^4 für einen Rest nach Formel (2) oder (3) stehen.
- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht R^4 einem Rest der Formel (4)



- wobei die Bindung an das Stickstoffatom in Formel 1 über die freie Valenz der $(CH_2)_k$ -Gruppe erfolgt. In Formel (4) bedeutet R^6 einen Rest der Formeln
- 20



oder



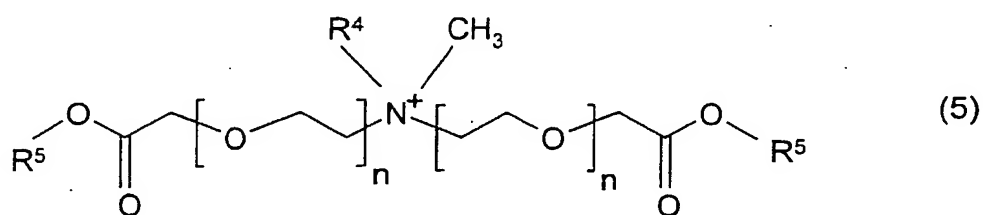
25

oder C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, jeweils mit den weiter oben für A, B, n, R^3 und R^5 angegebenen Vorzugsbereichen. k steht für 2 oder 3, R^1 und R^3 haben die oben angegebenen Bedeutungen.

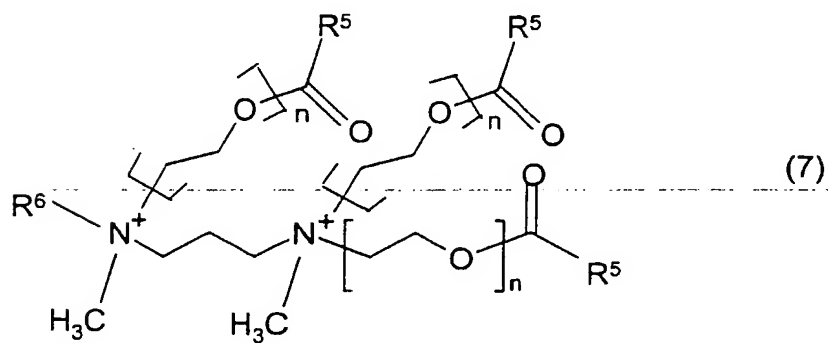
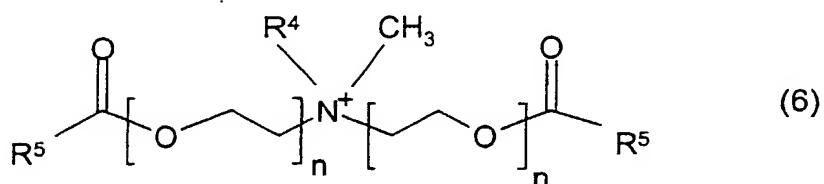
Als Gegenionen X sind alle Ionen geeignet, die die Löslichkeit der Verbindungen der Formel (1) in den korrosiven organisch-wässrigen Mischphasen nicht beeinträchtigen. Solche Gegenionen sind beispielsweise Methylsulfationen (Methosulfat) oder Halogenidionen.

5

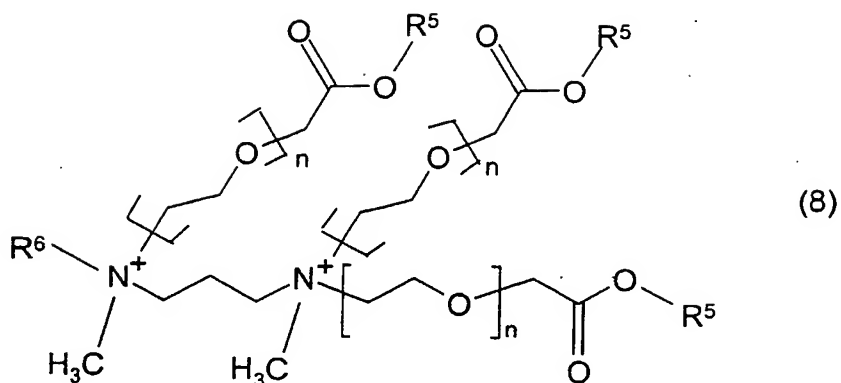
Besonders bevorzugte Verbindungen (ohne Gegenionen dargestellt) entsprechen den Formeln (5) bis (8)



10



15



Die erfindungsgemäßen Verbindungen können alleine oder in Kombination mit
 5 anderen bekannten Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Im allgemeinen wird
 man soviel des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitors einsetzen, dass man
 unter den gegebenen Bedingungen einen ausreichenden Korrosionsschutz erhält.
 Bevorzugte Einsatzkonzentrationen bezogen auf die reinen erfindungsgemäßen
 Verbindungen sind 5 bis 5000 ppm, bevorzugt 10 bis 1000, insbesondere 15 bis
 10 150 ppm.

Besonders geeignet als Korrosionsinhibitoren sind auch Mischungen der
 erfindungsgemäßen Produkte mit anderen literaturbekannten
 Korrosionsinhibitoren, wie Amidaminen und/oder Imidazolinen aus Fettsäuren und
 15 Polyaminen und deren Salzen, quartären Ammoniumsalzen,
 oxethylierten/oxpropylierten Aminen, Amphoglycinaten und -propionaten, Betainen
 oder Verbindungen beschrieben in DE-A-19 930 683.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dadurch hergestellt werden, dass
 20 man alkoxylierte Alkylamine bzw. Alkylaminoalkylenamine mit
 Monochlorcarbonsäuren zu den entsprechenden Ethercarbonsäuren umsetzt und
 anschließend mit Alkanolen verestert. Andererseits können die bisalkoxylierten
 Monoalkylamine bzw. Alkylamino-alkylenamine direkt mit Carbonsäuren und deren
 Derivaten, wie Anhydride, Carbonsäurechloride bzw. deren Ester, zu den
 25 erfindungsgemäßen Estern umgesetzt werden. Danach erfolgt die Quaternierung
 mit geeigneten Alkylierungsmitteln.

Die Herstellung von alkoxylierten Alkylaminen bzw. Alkylaminoalkylenaminen ist im Stand der Technik beschrieben.

- 5 Basis der verwendeten alkoxylierten Alkylamine sind Alkylamine mit C_1 - bis C_{30} -Alkylresten oder C_2 - bis C_{30} -Alkenylresten, bevorzugt C_3 - bis C_8 -Alkylamine. Geeignete Alkylamine sind beispielsweise n-Butylamin, Isobutylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin.

- 10 Basis der verwendeten alkoxylierten Alkylaminoalkylenamine sind Aminoalkylenamine mit C_1 - bis C_{30} -Alkylresten oder C_2 - bis C_{30} -Alkenylresten und $k = 2$ oder 3 . Geeignete Aminoalkylenamine sind beispielsweise Fettalkylpropylendiamine wie Talgfettpropylendiamin, Stearylpropylendiamin, Oleylpropylendiamin, Laurylpropylendiamin, Dodecylpropylendiamin und Octylpropylendiamin.

- 15 Die Alkylamine bzw. Alkylaminoalkylenamine werden im allgemeinen mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen verschiedener solcher Alkylenoxide umgesetzt, wobei Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt sind. Bezogen auf Alkylamin bzw. Alkylaminoalkylenamine
20 werden 1-40 Mol Alkylenoxid beaufschlagt, bevorzugt 1-12 Mol.

- Die Alkoxylierung erfolgt in Substanz, kann aber auch in Lösung durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel für die Alkoxylierung sind inerte Ether wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Glyme, Diglyme und MPEGs.

- 25 Im Allgemeinen wird die Alkoxylierung im ersten Reaktionsschritt unkatalysiert bis auf > 95 Gew.-% tert.-Stickstoff durchgeführt. Höheralkoxylierung erfolgt nach Zugabe basischer Verbindungen als Katalysatoren. Als basische Verbindungen können Erdalkali-/Alkalimetallhydroxide oder -alkoholate (Natriummethylat, Natriummethylat, Kalium-tert.-butylat) verwendet werden, bevorzugt sind aber
30 Alkalimetallhydroxide, besonders Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in einem

anschließenden Reaktionsschritt die Amin-Oxethylat-Mischungen mit einem Chlorcarbonsäurederivat und einer Base, bevorzugt trockenem Chloressigsäure-Natriumsalz und Natriumhydroxid umgesetzt. Dies kann geschehen, indem man die Oxethylat-Mischung mit 100 bis 150 Mol-% Natriumchloracetat bei 30 bis 5 100°C umsetzt und gleichzeitig oder nacheinander mit festem Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid versetzt, so dass die Summe aus der in der Oxethylatmischung bereits vorliegenden Base und der zusätzlich zugegebenen Basenmenge der Menge an Natriumchloracetat entspricht. Die aus der Umsetzung mit dem Alkylenoxid bereits enthaltene Basenmenge kann somit direkt für die 10 anschließende Williamson-Synthese genutzt werden und muss nicht, wie bei der Synthese eines Standard-Oxethylats, ausgewaschen werden.

Anschließend an die Alkylierungsreaktion werden die alkoxylierten Amin-Ethercarbonsäure-Alkalisalze in die freie Ethercarbonsäure überführt. Hierzu wird 15 mit starker Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure) auf pH < 3 angesäuert und die Ethercarbonsäure durch Phasentrennung oberhalb ihres Trübungspunktes heiß als Oberphase abgetrennt.

Die anschließende Veresterung der alkoxylierten Amin-Ethercarbonsäuren erfolgt 20 im allgemeinen durch direkte Umsetzung der freien Säure mit entsprechenden Alkoholen bei Temperaturen von 100 - 200 °C, wobei das Reaktionswasser destillativ entfernt wird. Die Veresterung kann durch Zugabe geeigneter saurer Katalysatoren mit einem pK_a-Wert von kleiner gleich 5 oder durch Auskreisen des Reaktionswassers mit geeigneten Lösemitteln beschleunigt werden. Geeignete 25 Katalysatoren sind beispielsweise Sulfonsäure und Alkylstannansäuren.

Für die Veresterung der alkoxylierten Amin-Ethercarbonsäuren werden Alkohole mit C₄- bis C₃₀-Alkylresten oder C₄- bis C₃₀-Alkenylresten verwendet, bevorzugt Fettalkohole. Geeignete Alkohole stellen beispielsweise 2-Ethylhexanol, Octanol, 30 Decanol, Laurylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol und Oleylalkohol dar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch Veresterung der Amin-Oxethylat-Mischungen mit Carbonsäuren und deren Derivaten, wie

Carbonsäurechloride, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester hergestellt werden. Die Veresterung mit freien Carbonsäuren erfolgt bei Temperaturen von 100 - 200 °C, wobei das Reaktionswasser destillativ entfernt wird. Die Veresterung kann durch Zugabe geeigneter saurer Katalysatoren mit einem pK_a -Wert von
5 kleiner gleich 5 oder durch Auskreisen des Reaktionswassers mit geeigneten Lösemitteln beschleunigt werden. Geeignete Carbonsäuren stellen Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure und Fettsäuren bzw. deren Anhydride, Methylester und Chloride dar.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt dann durch Quaternierung der tertiären Stickstoffatome mit einem geeigneten Alkylierungsmittel bei 50 bis 150 °C. Geeignete Alkylierungsmittel stellen Alkylhalogenide und Alkylsulfate dar, bevorzugt Methylenchlorid, Butylbromid und Dimethylsulfat.

15

Beispiele:

a) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Ethercarbonsäuren

20 In einer Rührapparatur wurden 2 mol des entsprechenden alkoxylierten Amins bzw. 1 mol des entsprechenden alkoxylierten Diamins (nach OH-Zahl) unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Dann wurden 650 g (4,8 mol) Natriumchloracetat für alkoxylierte Monoamine bzw. 488 g (3,6 mol) Natriumchloracetat für alkoxylierte Diamine eingetragen und die Reaktionsmischung auf
25 50°C erwärmt. Nach jeweils 30 min wurden 192 g (4,8 mol) bzw. 144 g (3,6 mol) NaOH-Microprills in 6 Portionen so zugegeben, dass die Temperatur 55°C nicht übersteigt. Es wurde 2 h bei 70°C nachreagiert. Danach wurde 10 % Salzsäure zudosiert, bis ein $pH < 3$ erreicht wurde. Die Mischung wurde dann auf 95°C erhitzt und in eine beheizbare Rührapparatur mit Bodenablass überführt. Die
30 Phasentrennung erfolgte nach 15 min bei 105 - 108°C. Die wässrige Unterphase wurde verworfen. Bei Produkten, die sich nicht durch Erhitzen über den Trübungspunkt abtrennen lassen, wurde das Reaktionswasser destillativ entfernt und das dabei ausfallende Salz abfiltriert.

Beispiel 1 (n-Butylamin + 6 EO-ECS)

Aus 699 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) wurden 970 g n-Butylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 221,5 mg KOH/g (entspricht 91,9 % Umsatz) und bas.-N = 3,00 % erhalten.

5

Beispiel 2 (Caprylamin + 6 EO-ECS)

Aus 801 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) wurden 1045 g Caprylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 200,9 mg KOH/g (entspricht 92,5 % Umsatz) und bas.-N = 2,69 % erhalten.

10

Beispiel 3 (Caprylamin + 10 EO-ECS)

Aus 1147 g Caprylamin + 10 EO (OH-Zahl: 195,7 mg KOH/g) wurden 1412 g Caprylamin + 10 EO-ECS mit SZ = 144,9 mg KOH/g (entspricht 89,0 % Umsatz) und bas.-N = 1,90 % erhalten.

15

Beispiel 4 (Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS)

Aus 768 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO (OH-Zahl: 219,2 mg KOH/g) wurden 970 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS mit SZ = 156,7 mg KOH/g (entspricht 87,7 % Umsatz) und bas.-N = 2,88 % erhalten.

20

Beispiel 5 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS)

Aus 1316 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) wurden 1700 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS mit SZ = 85,0 mg KOH/g (entspricht 84,0 % Umsatz) und bas.-N = 1,49 % erhalten.

25

Beispiel 6 (Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS)

Aus 1699 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 99,1 mg KOH/g) wurden 2043 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS mit SZ = 66,5 mg KOH/g (entspricht 80,9 % Umsatz) und bas.-N = 1,30 % erhalten.

30

Beispiel 7 (Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS)

Aus 1919 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO (OH-Zahl: 87,7 mg KOH/g) wurden 2301 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS mit SZ = 63,2 mg KOH/g (entspricht

85,5 % Umsatz) und bas.-N = 1,19 % erhalten.

Beispiel 8 (Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS)

Aus 673 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO (OH-Zahl: 250,0 mg KOH/g) wurden

- 5 1071 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS mit SZ = 149,2 mg KOH/g (entspricht 90,5 % Umsatz) und bas.-N = 2,54 % erhalten.

Beispiel 9 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS)

Aus 1639 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 102,7 mg KOH/g) wurden

- 10 1964 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS mit SZ = 82,3 mg KOH/g (entspricht 97,1 % Umsatz) und bas.-N = 1,40 % erhalten.

b) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Ethercarbonsäurealkylester

15

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach SZ) der entsprechenden alkoxylierten Alkylamin- bzw. Alkylendiamin-Ethercarbonsäure unter Stickstoffspülung vorgelegt und mit einem Überschuss (ca. 1,5 mol Äquivalente je Carbonsäurefunktion) Alkohol versetzt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% FASCAT 20 4100 (Butylstannansäure) wurde die Mischung auf 100°C bis 180°C erhitzt, wobei das Reaktionswasser abdestillierte. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bzw. Erreichen einer Säurezahl von SZ < 5 mg KOH/g wurde die Umsetzung beendet und überschüssiger Alkohol bzw. Restwasser destillativ im Vakuum entfernt.

25 Beispiel 10 (n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 507 g n-Butylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 707 g n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,1 mg KOH/g und VZ = 158,1 mg KOH/g (entspricht 97,4 % Umsatz) erhalten.

30 Beispiel 11 (Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 559 g Caprylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol 738 g Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,3 mg KOH/g und VZ = 147,0 mg KOH/g (entspricht 97,8 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 12 (Caprylamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 774 g Caprylamin + 10 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 999 g Caprylamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,8 mg KOH/g und VZ = 114,1 mg KOH/g (entspricht 95,8 % Umsatz) erhalten.

5

Beispiel 13 (Talgfett-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 537 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 688 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,7 mg KOH/g und VZ = 121,3 mg KOH/g (entspricht 96,1 % Umsatz) erhalten.

10

Beispiel 14 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 990 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 1068 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 6,7 mg KOH/g und VZ = 74,6 mg KOH/g (entspricht 91,0 % Umsatz) erhalten.

15

Beispiel 15 (Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 1266 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 1374 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,5 mg KOH/g und VZ = 61,7 mg KOH/g (entspricht 94,3 % Umsatz) erhalten.

20

Beispiel 16 (Talgfett-propylendiamin + 35 EO-dodecyl-ECS-ester)

Aus 1332 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS und 419 g Laurylalkohol wurden 1523 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-2-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 4,9 mg KOH/g und VZ = 54,2 mg KOH/g (entspricht 90,9 % Umsatz) erhalten.

25

Beispiel 17 (Lauryl-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 564 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 703 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,6 mg KOH/g und VZ = 117,9 mg KOH/g (entspricht 96,9 % Umsatz) erhalten.

30

Beispiel 18 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-dodecyl-ECS-ester)

Aus 1023 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS und 419 g Laurylalkohol wurden 1213 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 6,0 mg KOH/g

und VZ = 66,8 mg KOH/g (entspricht 91,0 % Umsatz) erhalten.

- c) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Carbonsäureester durch Umsetzung mit Carbonsäuren

5

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach OH-Zahl) des entsprechenden alkoxylierten Alkylamins bzw. Alkylendiamins unter Stickstoffspülung vorgelegt und mit 1 mol Äquivalenten (je OH- Funktion) der entsprechenden Carbonsäure versetzt (je OH-Funktion). Nach Zugabe von

- 10 0,5 Gew.-% FASCAT 4100 (Butylstannansäure) wurde die Mischung auf 100°C bis 200°C erhitzt, wobei das Reaktionswasser abdestillierte. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bzw. Erreichen einer Säurezahl von SZ < 10 mg KOH/g wurde die Umsetzung beendet und Restwasser destillativ im Vakuum entfernt.

- 15 d) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Carbonsäureester durch Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach OH-Zahl) des entsprechenden alkoxylierten Alkylamins bzw. Alkylendiamins unter

- 20 Stickstoffspülung vorgelegt und mit 1 mol Äquivalent des entsprechenden Carbonsäureanhydrids versetzt (je OH- Funktion). Die Mischung wurde auf 100°C bis 150°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei dieser Reaktionstemperatur wurde die freigesetzte Carbonsäure abdestilliert.

25 Beispiel 19 (n-Butylamin + 6 EO-essigsäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 204 g Essigsäureanhydrid wurden 434 g n-Butylamin + 6 EO-essigsäureester mit SZ = 0,1 mg KOH/g und VZ = 260,2 mg KOH/g erhalten.

30 Beispiel 20 (n-Butylamin + 6 EO-propionsäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 260 g Propionsäureanhydrid wurden 465 g n-Butylamin + 6 EO-propionsäureester mit SZ = 0,7 mg KOH/g und VZ = 244,9 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 21 (n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 288 g 2-Ethylhexansäure wurden 594 g n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester mit SZ = 6,4 mg KOH/g und VZ = 191,8 mg KOH/g erhalten.

5

Beispiel 22 (n-Butylamin + 6 EO-iso-nonansäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 316,5 g iso-Nonansäure wurden 636 g n-Butylamin + 6 EO-iso-nonansäureester mit SZ = 5,9 mg KOH/g und VZ = 183,3 mg KOH/g erhalten.

10

Beispiel 23 (Caprylamin + 6 EO-essigsäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 204 g Essigsäureanhydrid wurden 484 g Caprylamin + 6 EO-essigsäureester mit SZ = 0,2 mg KOH/g und VZ = 231,5 mg KOH/g erhalten.

15

Beispiel 24 (Caprylamin + 6 EO-propionsäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 260 g Propionsäureanhydrid wurden 517 g Caprylamin + 6 EO-propionsäureester mit SZ = 0,4 mg KOH/g und VZ = 220,8 mg KOH/g erhalten.

20

Beispiel 25 (Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 288 g 2-Ethylhexansäure wurden 643 g Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester mit SZ = 8,1 mg KOH/g und VZ = 179,6 mg KOH/g erhalten.

25

Beispiel 26 (Caprylamin + 6 EO-iso-nonansäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 316,5 g iso-Nonansäure wurden 672 g Caprylamin + 6 EO-iso-Nonansäureester mit SZ = 4,1 mg KOH/g und VZ = 167,2 mg KOH/g erhalten.

30

Beispiel 27 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-propionsäureester)

Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 195 g Propionsäureanhydrid wurden 750 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-

propionsäureester mit SZ = 0,7 mg KOH/g und VZ = 114,3 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 28 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-ethylhexansäureester)

- 5 Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 216 g
2-Ethylhexansäure wurden 859 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-
ethylhexansäureester mit SZ = 8,6 mg KOH/g und VZ = 107,6 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 29 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-cocosfettsäureester)

- 10 Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 310 g
Cocosfettsäure (SZ = 271,3 mg KOH/g) wurden 951 g Talgfett-propylendiamin +
25 EO- cocosfettsäureester mit SZ = 4,5 mg OH/g und VZ = 93,9 mg KOH/g
erhalten.

Beispiel 30 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-cocosfettsäureester)

- 15 Aus 820 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 102,7 mg KOH/g) und 310 g
Cocosfettsäure (SZ = 271,3 mg KOH/g) wurden 1107 g Lauryl-propylendiamin +
30 EO-cocosfettsäureester mit SZ = 3,6 mg KOH/g und VZ = 79,9 mg KOH/g
erhalten.

- 20 e) Allgemeine Vorschrift für die Quaternierung der alkoxylierten Amin-
Ethercarbonsäurealkylester bzw. der alkoxylierten Amin- Carbonsäureester

- In einer Rührapparatur wurden 0,5 mol (nach VZ-Zahl) des entsprechenden
alkoxylierten Amin- Ethercarbonsäurealkylesters bzw. des alkoxylierten Amin-
25 Carbonsäureesters unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Dazu
wurden 0,4 mol Dimethylsulfat so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur 80-
90°C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 h bei 90°C
nachgerührt. Nach dieser Vorschrift wurden die Verbindungen, beschrieben durch
die Beispiele 10 bis 30 quaternisiert (Beispiele 31 bis 51, wie in Tabelle 1 und 2
30 aufgeführt).

Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als Korrosionsinhibitoren

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden als Korrosionsinhibitoren im Shell-wheel-test geprüft. Coupons aus C-Stahl (DIN 1.1203 mit 15 cm² Oberfläche) wurden in eine Salzwasser/Petroleum-Mischung (9:1,5 %ige NaCl- Lösung mit Essigsäure auf pH 3,5 gestellt) eingetaucht und bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 40 rpm bei 70°C 24 Stunden diesem Medium ausgesetzt. Die Dosierung des Inhibitors betrug 50 ppm einer 40 % Lösung des Inhibitors. Die Schutzwerte wurden aus der Massenabnahme der Coupons, bezogen auf einen Blindwert, berechnet.

- 10 In den folgenden Tabellen bezeichnet "Vergleich" ein Rückstandsamin – Quat auf Basis Dicocosalkyl-dimethylammoniumchlorid (Korrosionsinhibitor des Standes der Technik).

Tabelle 1: (SHELL-Wheel-Test)

Beispiel	Korrosionsinhibitor	ø Schutz %
Vergleich		36,0
31	Quat aus Beispiel 10	86,0
32	Quat aus Beispiel 11	88,6
33	Quat aus Beispiel 12	79,2
34	Quat aus Beispiel 13	65,3
35	Quat aus Beispiel 14	51,8
36	Quat aus Beispiel 15	47,7
37	Quat aus Beispiel 16	76,3
38	Quat aus Beispiel 17	64,0
39	Quat aus Beispiel 18	81,9
40	Quat aus Beispiel 19	32,4
41	Quat aus Beispiel 20	32,8
42	Quat aus Beispiel 21	86,0
43	Quat aus Beispiel 22	85,0
44	Quat aus Beispiel 23	49,9
45	Quat aus Beispiel 24	52,3

Beispiel	Korrosionsinhibitor	Ø Schutz %
46	Quat aus Beispiel 25	87,1
47	Quat aus Beispiel 26	90,4
48	Quat aus Beispiel 27	35,2
49	Quat aus Beispiel 28	37,1
50	Quat aus Beispiel 29	89,6
51	Quat aus Beispiel 30	84,6

Die Produkte wurden außerdem im LPR- Test (Testbedingungen analog ASTM D 2776) geprüft.

5

Tabelle 2: (LPR- Test)

Beispiel	Korrosionsinhibitor	Schutz nach [%]		
		10 min	30 min	60 min
Vergleich		53,9	61,2	73,7
52	Beispiel 31	74,3	84,8	87,0
53	Beispiel 32	78,4	86,1	92,3
54	Beispiel 33	70,2	74,7	81,0
55	Beispiel 37	51,9	65,6	74,9
56	Beispiel 39	53,5	65,9	75,2
57	Beispiel 42	67,7	75,6	79,0
58	Beispiel 43	76,1	83,6	86,7
59	Beispiel 46	78,0	85,7	87,9
60	Beispiel 47	80,2	87,2	93,4
61	Beispiel 50	53,9	67,1	78,6
62	Beispiel 51	78,0	85,7	87,9

- 10 Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, weisen die erfindungsgemäßen Produkte sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften bei

niedriger Dosierung auf. Die Verbindungen sind biologisch abbaubar, wie im folgenden gezeigt wird

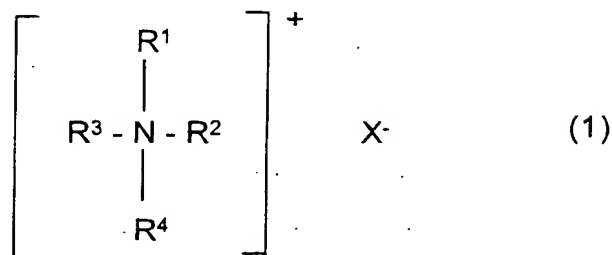
Tabelle 3: (Sturm - Test nach OECD 301 B)

5

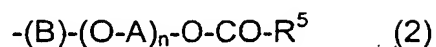
Beispiel	Korrosionsinhibitor	Biologischer Abbau in %
Vergleich		28
63	Beispiel 32	46
64	Beispiel 46	52
65	Beispiel 47	38
66	Beispiel 51	55

Patentansprüche

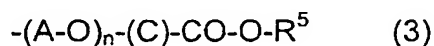
1. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



worin

 R^1, R^2 unabhängig voneinander Reste der Formeln

oder

 R^3 C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl

15 R^4 einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen

 R^5 C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl n eine Zahl von 1 bis 20 A eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe,

20 B eine C₁- bis C₁₀-Alkylengruppe,

 C eine C₁- bis C₆-Alkylengruppe und X ein Anion

bedeuten, als Korrosionsinhibitoren.

25 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin B für eine C₂- bis C₄-

Alkylengruppe steht.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin C für eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe steht.

5

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin n für eine Zahl zwischen 2 und 6 steht.

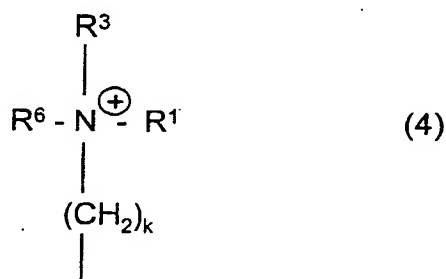
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin R⁵ für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht.

10

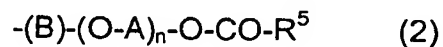
7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin R³ für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin R⁴ einem Rest der Formel (4) entspricht,

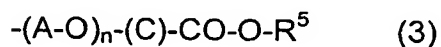
15



20 in dem R⁶ einen Rest der Formeln



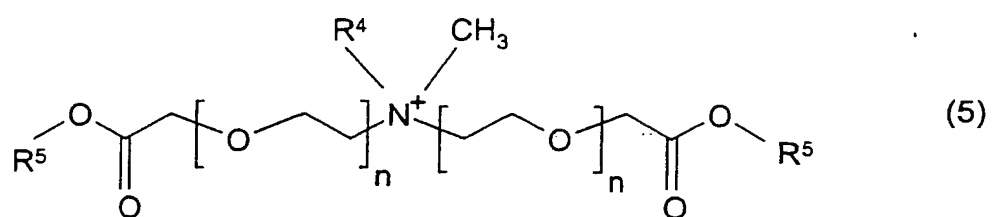
oder



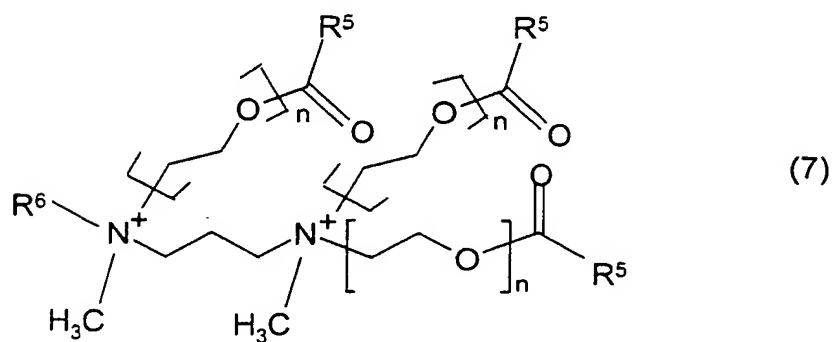
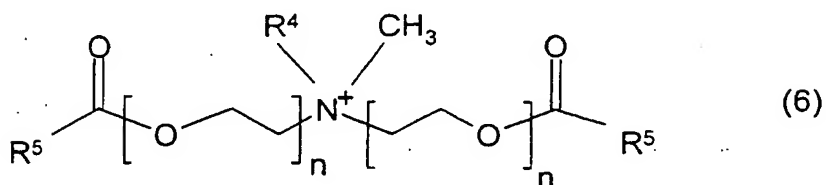
25

oder C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl und k 2 oder 3 bedeutet.

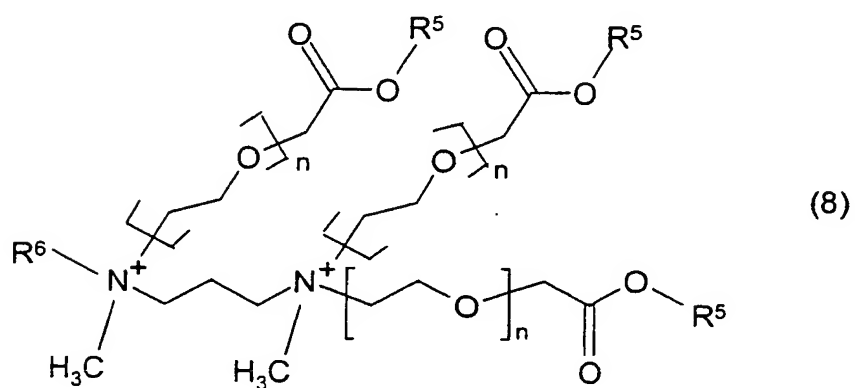
9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin Verbindungen der Formeln (5) bis (8)



5



10



zur Anwendung kommen.

10. Verbindungen der Formel (1), wobei jedoch solche Verbindungen
ausgeschlossen sind, in denen R^4 kein Heteroatom enthält und R^1 und R^2
5 gleichzeitig die in Formel (2) angegebene Bedeutung aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 02/07097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23F11/14 E21B41/02 C07C217/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23F C07C E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 320 769 A (HOECHST AG) 21 June 1989 (1989-06-21) claims; examples 5,6 ---	1-10
X	WO 98 23792 A (HENKEL KGAA ;BREUER WOLFGANG (DE); SCHUETZ ROBERT (DE); UPHUES GUE) 4 June 1998 (1998-06-04) claims ---	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 261 (C-141), 21 December 1982 (1982-12-21) & JP 57 152475 A (SANYO KASEI KOGYO KK;OTHERS: 01), 20 September 1982 (1982-09-20) abstract -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2002

Date of mailing of the international search report

14/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0320769	A	21-06-1989	DE 3742935 A1	29-06-1989
			CA 1310632 A1	24-11-1992
			EP 0320769 A2	21-06-1989
			NO 885601 A , B,	19-06-1989
			US 4997912 A	05-03-1991
WO 9823792	A	04-06-1998	DE 19649285 A1	04-06-1998
			AT 203575 T	15-08-2001
			AU 726726 B2	16-11-2000
			AU 5553298 A	22-06-1998
			DE 59704153 D1	30-08-2001
			DK 946788 T3	24-09-2001
			WO 9823792 A1	04-06-1998
			EP 0946788 A1	06-10-1999
			ES 2160979 T3	16-11-2001
			HU 0000370 A2	28-06-2000
			NO 992563 A	27-05-1999
			TR 9901153 T2	21-10-1999
			US 6261346 B1	17-07-2001
JP 57152475	A	20-09-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: les Aktenzeichen

PCT/EP 02/07097

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23F11/14 E21B41/02 C07C217/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23F C07C E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 320 769 A (HOECHST AG) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Ansprüche; Beispiele 5,6	1-10
X	WO 98 23792 A (HENKEL KGAA ;BREUER WOLFGANG (DE); SCHUETZ ROBERT (DE); UPHUES GUE) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Ansprüche	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 261 (C-141), 21. Dezember 1982 (1982-12-21) & JP 57 152475 A (SANYO KASEI KOGYO KK;OTHERS: 01), 20. September 1982 (1982-09-20) Zusammenfassung	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0320769 A	21-06-1989	DE 3742935 A1	29-06-1989
		CA 1310632 A1	24-11-1992
		EP 0320769 A2	21-06-1989
		NO 885601 A ,B,	19-06-1989
		US 4997912 A	05-03-1991
WO 9823792 A	04-06-1998	DE 19649285 A1	04-06-1998
		AT 203575 T	15-08-2001
		AU 726726 B2	16-11-2000
		AU 5553298 A	22-06-1998
		DE 59704153 D1	30-08-2001
		DK 946788 T3	24-09-2001
		WO 9823792 A1	04-06-1998
		EP 0946788 A1	06-10-1999
		ES 2160979 T3	16-11-2001
		HU 0000370 A2	28-06-2000
		NO 992563 A	27-05-1999
		TR 9901153 T2	21-10-1999
		US 6261346 B1	17-07-2001
JP 57152475 A	20-09-1982	KEINE	